

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 構造有機化学領域 村田 靖次郎

研究成果概要

水素結合は生体分子・超分子錯体形成における重要な非共有結合相互作用の 1 つであり、ドナー原子の性質に応じて軌道相互作用または静電相互作用が結合形成に関与する。しかし、OH/ π 相互作用を適切に評価できるモデル分子系はなく、気相中における理論研究に強く依存しており、実験研究は大きく立ち遅れている。我々は、エチレン-水錯体を理想的なモデル分子系と捉え、その迅速な解離・再結合および再配向を立体的アプローチにより制約した単一水分子モデルを構築した。すなわち、C₆₀ 骨格に隔離した単一水分子と骨格上の二重結合との OH/ π 相互作用を、水分子の回転挙動の観点から評価し、理論的解釈を行なった。

まず、モデル分子となる H₂O@1 を合成し、温度可変 ¹H NMR 測定を行なった。内包された水分子のシグナルは温度降下とともに低磁場側へシフトすることがわかり (Figure 1a), 低温下では OH/ π 相互作用をもつオレフィン-水錯体の構造特性の寄与が大きくなると考えられる。緩和時間測定の結果 (*o*-dichlorobenzene-*d*₄, 800 MHz), 縦および横緩和時間比 T_1/T_2 が低温下において極めて大きな値をもつことがわかり、水分子の運動性が著しく抑制されることがわかった (Figure 1b)。

この OH/ π 相互作用の起源を明らかにするために、NPA, NBO, AIM 計算等を行なった結果、内包された水分子の配向に依存し、OH/ π 結合形成に寄与する主要な相互作用が静電相互作用から軌道相互作用へと切り替わることがわかった (Figure 1c)。

発表論文 (謝辞なし)

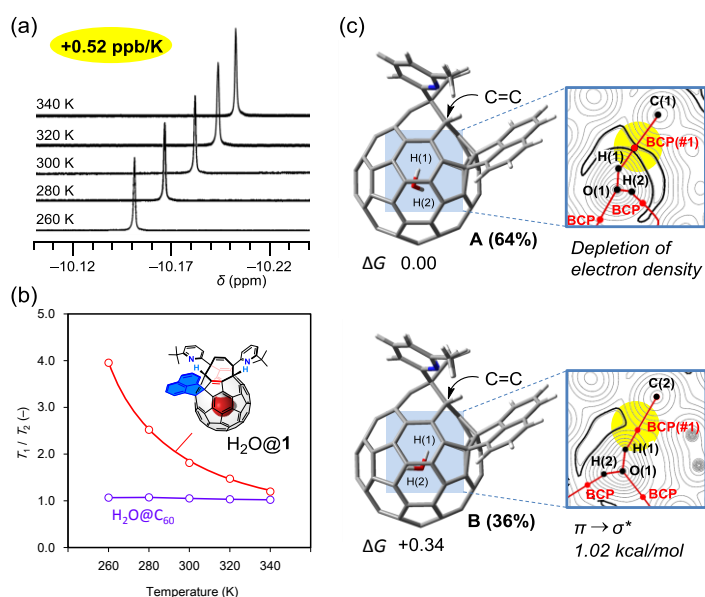
Hashikawa, Y.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12928–12938.

Figure 1. (a) VT ¹H NMR spectra (ODCB-*d*₄, 800 MHz), (b) relaxation time ratio, and (c) optimized structures and electron density maps at the M06-2X/6-31G(d,p) level of theory.